

BEITRAG
ZUR KENNTNIS DER PYRIDINOMETHINE

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
MAX RUDOLPH PFANNER
aus Steffisburg (Bern)

JURIS-VERLAG ZÜRICH

1960

197



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548820_0081

BEITRAG
ZUR KENNTNIS DER PYRIDINOMETHINE

Verkürzte Fassung der
INAUGURAL-DISSERTATION
zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
MAX RUDOLPH PFANNER
aus Steffisburg (Bern)

JURIS-VERLAG ZÜRICH

1960

Genehmigt von der Philosophisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der Herren Professoren Dr. R. WIZINGER und Dr. H. DAHN.

Basel, den 30. April 1957

Prof. Dr. W. BECKER
Dekan.

Herrn MAX PFANNER wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 30. April 1957 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 30. April 1957 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel :

" Beitrag zur Kenntnis der Pyridinomethine."

kann eingesehen oder entliehen werden :

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel ;
2. in der Universitätsbibliothek Basel ;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



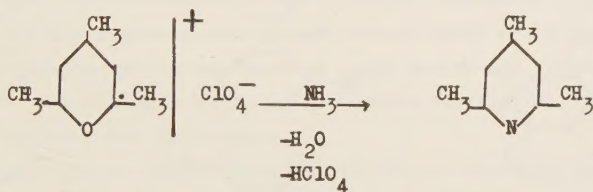
THEORETISCHER TEIL

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau von Sensibilisierfarbstoffen aus der Gruppe der Pyridinocyanine. Diese Farbstoffe sollten am Stickstoffatom anstelle von Alkylgruppen, Arylgruppen tragen.

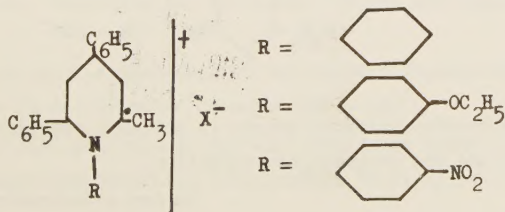
Es ist relativ leicht, Pyridinium-, Chinolinium- und andere cyclische Imoniumsalze mit verschiedenen Alkylgruppen am Stickstoff herzustellen. Viel schwieriger ist es, am Stickstoff arylierte Pyridiniumsalze aufzubauen, denn Chlorbenzol, Jodbenzol und die meisten ihrer Derivate lassen sich nicht an Pyridin addieren. Die Addition von Dinitrochlorbenzol an Pyridin gelingt zwar glatt, doch ist im Pyridin-dinitrochlorbenzol der Pyridinring so leicht aufspaltbar, dass es nicht gelungen ist, Methinfarbstoffe mit unverändertem Dinitrophenylpyridiniumring zu erhalten.

Interessanterweise gibt es einen relativ einfachen Weg, um am Stickstoff arylierte Pyridiniumsalze zu gewinnen: Es ist der Umsatz von Pyryliumsalzen mit primären aromatischen Aminen.

1911 stellte A.v.Baeyer (1) fest, dass sich Pyryliumsalze bequem mit Ammoniak in Pyridine und mit primären Aminen in Pyridiniumsalze umwandeln lassen.



W.Dilthey (2) hat später mehrere derartige Umwandlungen durchgeführt. In Anlehnung an die Dilthey'sche Methode haben R.Wizinger und A.Bellefontaine (3) aus dem 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat folgende Pyridiniumsalze dargestellt:

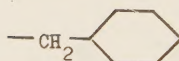
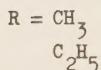
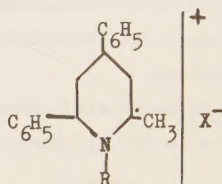


Der Umsatz mit Anilin und p-Phenetidin vollzieht sich glatt in siedendem Methylalkohol, bei p-Nitroanilin in siedendem Amylalkohol.

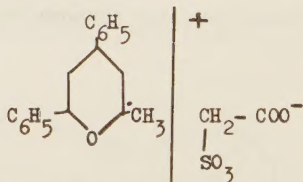
Die beiden Autoren zeigen auch, dass sich die Methode gut übertragen lässt auf Pyrylohemicyanine und unsymmetrische Pyrylomethine (4).

O. Riester (5) gelang es, ausgehend von N-Phenyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumsalz das Trimethin, Penta- und Heptamethin in kristallisierter Form zu fassen. Die Analysenresultate waren jedoch nicht voll befriedigend.

Es erschien geboten, das Gebiet systematisch zu bearbeiten und mit der Darstellung folgender Pyridiniumsalze zu beginnen:



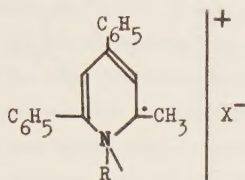
Die Darstellung gelang leicht durch Umsetzung von 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat



mit den entsprechenden primären Aminen in Aethanol resp. Amylalkohol im Falle des p-Nitroanilins und des p-Dimethylaminoanilins.

In den stöchiometrischen Formelbildern der im folgenden angeführten Synthesen, die den Eindruck einer gewissen Gleichartigkeit hervorrufen, kommt nicht zum Ausdruck, wie schwierig es oft war, die richtigen

Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Man kann sagen, dass jedes Salz der allgemeinen Konstitution



Carbeniumextremformel

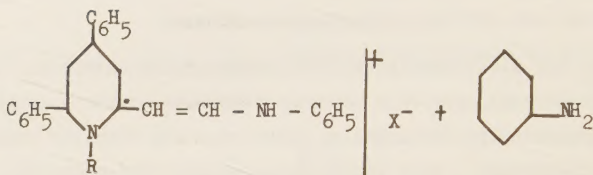
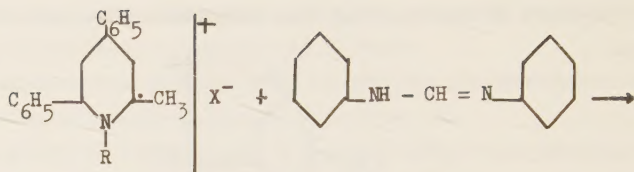
nach der Natur der elektronenliefernden Gruppen R, und ausserdem nach der Natur der aktiven Komponente, spezielle Kondensationsbedingungen verlangt. Die von mir benutzten Diarylmethylpyridiniumsalze haben sich als stabiler erwiesen als etwa die N-Alkylchinaldinium - oder Lepidiniumsalze. Das Proton der CH_3 -Gruppe wird viel schwerer abgespalten und infolgedessen erwies es sich als notwendig, recht energische Kondensationsbedingungen anzuwenden.

Zur Synthese von Trimethinen lag es nahe die von W. König (6) stammende klassische Orthoameisenestermethode auch auf die neuen Produkte zu übertragen. Ich musste jedoch feststellen, dass diese neuen Diarylpyridiniumsalze unter den üblichen Bedingungen mit Orthoameisenester keine Trimethine geben, das heisst also, dass die Methylgruppe weniger aktiv ist als in einem Chinaldinium - oder Lepidiniumsalz. Die von O. Riester angewandte und in Anlehnung an das DRP 200 207 (7) ausgearbeitete Methode, wonach nicht mit Orthoameisenester, sondern mit Jodoform, in Pyridin und Methanol unter Zusatz von Alkoholat, gearbeitet wird, führte nicht zum Ziel. Auch blieb das gewünschte Resultat aus bei Verwendung von Chloroform anstelle des Jodoforms..

In einigen Patenten aus den Jahren 1929-1941 (8) wurden Verfahren beschrieben, nach denen "Methylcycloammoniumsalze" mit Formamidinchlorhydrat, Formimidoätherchlorhydrat, Formimidchloridchlorhydrat oder Diphenylformamidin in Essigsäureanhydrid im Verhältnis 1 : 1 kondensiert werden. Die entstehenden N-substituierten Phenylaminovinylencarbeniumsalze lassen sich durch Verseifung in w-Aldehyde überführen oder mit einem zweiten Mol "Cycloammoniumsalz" in Trimethin umwandeln. Besonders bequem ist das Verfahren von L. Brooker (9), der mit Diphenylformamidin arbeitet.

Tatsächlich gelang die Kondensation des Diphenylformamidins mit den Methylpyridiniumsalzen in der Schmelze zwischen $120 - 180^\circ$.

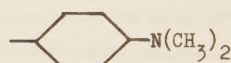
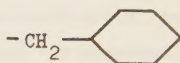
Einen Ueberblick über die Darstellung und die erhaltenen neuen Anilide gibt die Tabelle auf der folgenden Seite. Die entstandenen Vinylanilide sind gelb bis rot.



R = CH₃

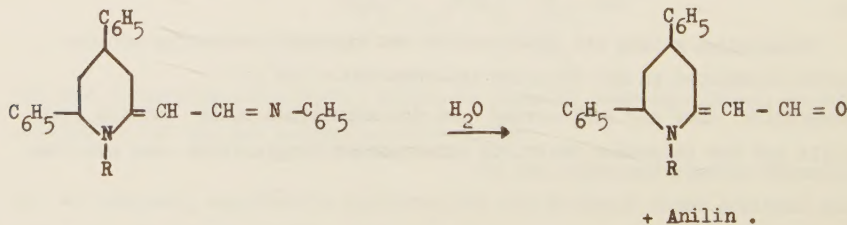


C₂H₅

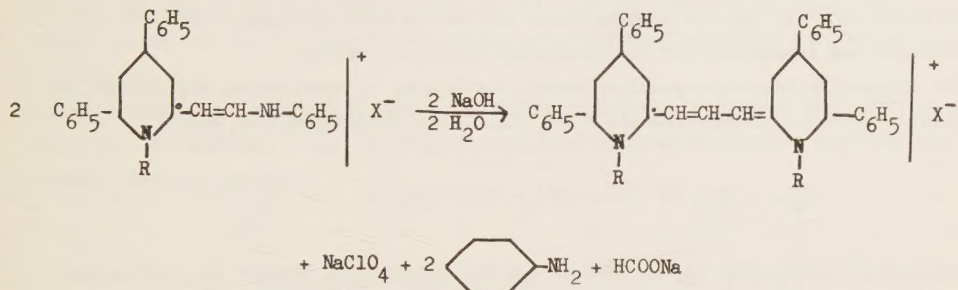


Durch die Darstellung dieser Vinylanilide ist nun grundsätzlich der Weg geöffnet worden zur Synthese einer grossen Zahl von Cyaninen und Merocyaninen, insbesondere von neuartigen unsymmetrischen Cyaninen. Mit deren Hilfe dürfte es möglich sein, das interessante Gebiet der Methine mit konvergierendem Vinylensprung zu bearbeiten.

Im Prinzip lassen sich die Anilide mit allen Verbindungen, die eine hinreichend aktive Methyl- oder Methylengruppe enthalten, kondensieren unter Abspaltung von Anilin. Durch Säureabspaltung gehen die Anilidsalze in die Schiff'schen Basen über. Man könnte erwarten, dass durch Einwirkung von Alkali aus diesen Schiff'schen Basen die freien Aldehyde erhältlich seien.

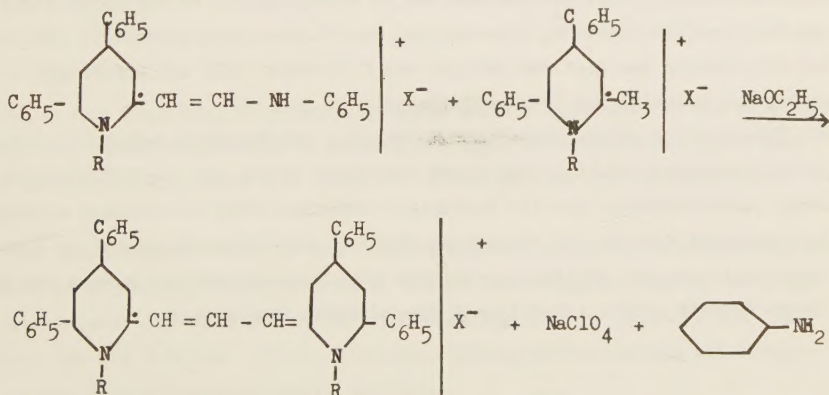


Ich beobachtete beim Behandeln des Anilidsalzes aus N-Phenyl-2methyl-4,6-diphenylpyridiniumsalz in siedendem Aethanol mit etwas Alkali, dass die Lösung zunächst rotbraun, dann intensiv grün sich färbte. Beim Erkalten schieden sich metallisch glänzende Farbstoffkristalle aus. Es muss Selbstkondensation stattgefunden haben, wobei letztlich zwei Mol Anilin und ein Mol Formiat abgespalten wurden. Ob die Reaktion von der Schiff'schen Base aus unter Abspaltung von Formanilid oder erst nach deren Verseifung zum freien Aldehyd erfolgt, sei einstweilen dahingestellt. Der Vorgang lässt sich stöchiometrisch wiedergeben durch das Formelbild:

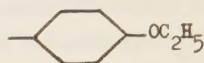


Aehnliche Selbstkondensationen sind in der Methinchemie schon verschiedentlich beobachtet worden.

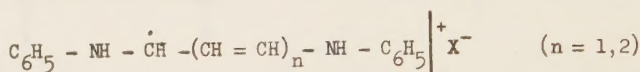
Man kann die Trimethine auch erhalten durch Erwärmen äquimolekularer Mengen des Vinylanilidsalzes und des entsprechenden Methylpyridiniumperchlorates in Alkohol unter Zusatz von Alkoholat.



Auf der folgenden Seite sind die nach dieser Methode und mit guter Ausbeute erhaltenen Trimethine obiger Formel angeführt:



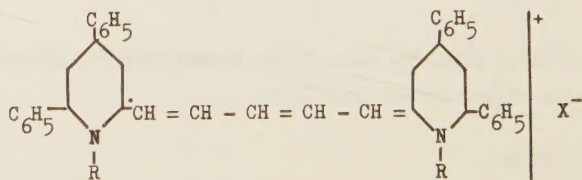
Die Methode der Darstellung von Pentamethinen mit fünf und von Heptamethinen mit sieben Kettengliedern verdanken wir wiederum dem Altmeister der Methinchemie, W. König in Dresden. Die allgemeine Darstellungsweise besteht darin, dass in alkalischem Milieu zwei Moleküle "Methylcycloammoniumsalz" mit Dianiliden der allgemeinen Formel

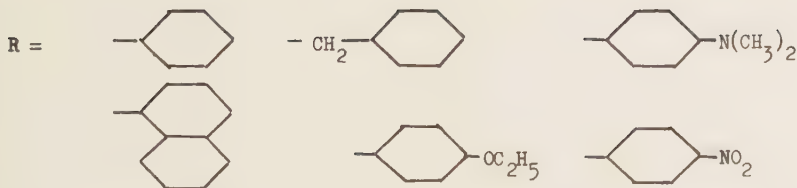


kondensiert werden. Mit dem Anilidsalz des Malondialdehyds gelangt man zum Pentamethin, mit dem Anilidsalz des Glutaconaldehyds zum Heptamethin. Bei der Kondensation wird wiederum Säure abgespalten und zwei Moleküle Anilin werden frei.

Während bei den in der Methinchemie üblichen Komponenten, wie Methylbenzthiazoliumsalz, Chinaldiniumsalz usw., die Kondensation mit dem Anilidsalz des Malondialdehyds in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Pyridin gelingt, musste ich bei meinen stark basischen Methylpyridiniumsalzen in einem Gemisch von Methanol, etwas Pyridin und Natriumalkoholatlösung arbeiten. Das zur Kondensation gebrauchte Anilidsalz des Malondialdehyds ist nach der Methode von P. Thürkaut (10) und R. Wizinger leicht zugänglich geworden aus Propargylaldehyd.

Die Kondensation gelang nicht beim N-Methyl- und N-Aethyl-2-methyl-4,6-diphenylpyridiniumperchlorat. In diesen stark basischen Salzen ist die Methylgruppe so wenig reaktionsfähig, dass die bisherigen Methoden nicht hinreichend wirksam sind. Ich versuchte deshalb mit Propargylacetal und mit Propargylaldehyd zu kondensieren. Trotz Variieren der Bedingungen blieben alle Versuche erfolglos. Nach der beschriebenen Methode konnte ich folgende Pentamethine darstellen:

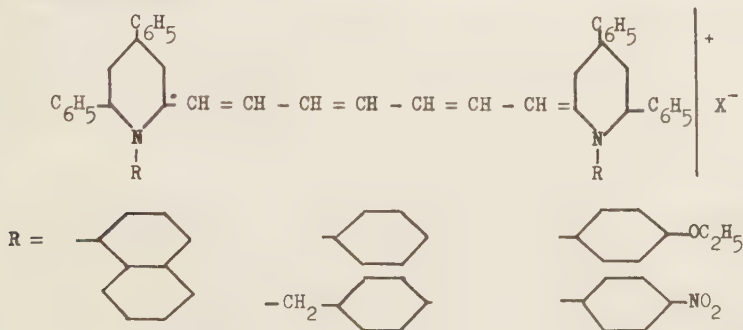




Zur Synthese der Heptamethine verwendete

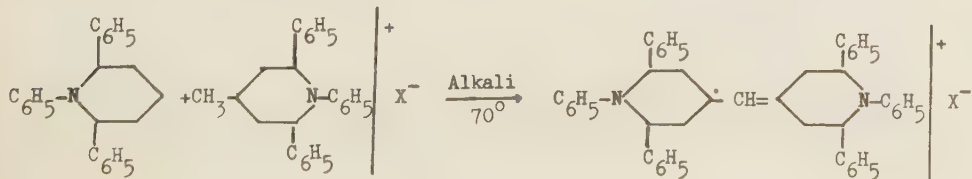
ich das Anilidsalz des Glutaconaldehyds. Es ist nach den Angaben von Th. Zinke (11) leicht erhältlich durch Erwärmen von Dinitrophenylpyridiniumchlorid und Methylanilin in Methanol.

Die Kondensationen in Methanol, Pyridin und Natriummethylat verliefen mit guter Ausbeute bei der N-Benzyl- und den N-Arylverbindungen. Die nachstehenden Heptamethine konnten erhalten werden:



Wiederum fehlen die N-Alkylpyridiniumheptamethine. Bei der Kondensation des N-Methylpyridiniumsalzes wurden zwei Produkte gefasst, die ihrer Farbe und Absorption nach vermutlich Kondensationsprodukte 1:1 waren. Von einer näheren Untersuchung wurde abgesehen.

Die verschiedenen Versuche zur Darstellung von symmetrischen Monomethinen führten nicht zu eindeutigen Ergebnissen. Von meinen Ueberlegungen sei nur eine angeführt: Entsprechend der klassischen William'schen Methode zur Synthese von Cyaninblau wollte ich das N-Methyl- bzw. N-Phenyl-diphenylpyridiniumsalz mit Methyl-N-Methyl- bzw. N-Phenylpyridiniumsalz umsetzen.



Ich erhielt ein Produkt, das in Nadeln auskristallisierte und dem ich obige Formel zuschrieb. Der Schmelzpunkt war 248–250°, die Lösungsfarbe in Pyridin blaurot. Mit Säure verschwand die Farbe sofort. Das Absorptionsmaximum lag bei 550 m μ . Da die Analyse nicht eindeutig ausgefallen ist, dürfen wir diesen Wert nur mit gewisser Skepsis bei theoretischen Betrachtungen verwenden. Dennoch ist es wahrscheinlich, dass das gesuchte Monomethin vorgelegen hat, da auch O. Riester (5) in seiner Arbeit den gleichen Wert für das Absorptionsmaximum angibt.

Konstitution und Farbe.

Der Vinylensprung beträgt normalerweise rund 100 m μ und zwar bis zu den Hendekamethinen. Auf Grund seines Elektronengasmodells ist H. Kuhn (12) zur Auffassung gelangt, dass bei den symmetrischen Cyaninen der Vinylensprung auch bei noch weiterer Verlängerung der Methinkette konstant 100 m μ betragen soll.

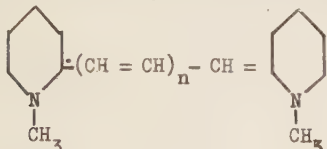
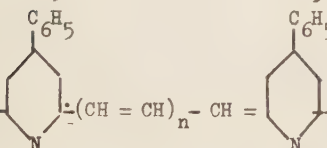
Vereinzelt sind grössere Abweichungen nach oben oder unten festgestellt worden und zwar beim ersten Vinylensprung. Es ist wahrscheinlich, dass diese grösseren Abweichungen auf sterische Hinderung beim Monomethin zurückzuführen sind. Wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, bewegt sich auch bei unseren neuen Methinen der Vinylensprung in der gewohnten Grössenordnung:

R	Trimethin	Δ m μ	Pentamethin	Δ m μ	Heptamethin
Phenyl	645 m μ	110 m μ	755 m μ	115 m μ	870 m μ
Naphtyl	645 m μ	120 m μ	765 m μ	115 m μ	880 m μ
Benzyl	645 m μ	105 m μ	750 m μ	115 m μ	865 m μ
Aethoxyphenyl	645 m μ	115 m μ	760 m μ	110 m μ	870 m μ
Nitrophenyl			765 m μ	115 m μ	880 m μ

Aus den Messungen an unserem Material ergibt sich die Tatsache, dass der Einfluss des Substituenten am Stickstoff auf die Lage des Absorptionsmaximums geringer ist, geringer als wir erwartet hatten. Wohl sehen wir zwischen den N-Methyl- und den N-Phenylcyaninen eine Differenz von rund 20 m μ . Im übrigen schwanken die Werte nur sehr gering. Am stärksten bathochrom wirken α -Naphtyl- und p-Nitrophenylgruppen. Der Gedanke liegt nahe, dass die Unempfindlichkeit unserer Cyanine gegen die Variation der Gruppen am Stickstoff daher rührt, dass die α -ständigen Phenylkerne die koplanare Einstellung des Arylrestes am Stickstoff verhindern, so dass dieser nur einen geringen Einfluss auf die Mesomerieverhältnisse ausüben kann. Was für die Methine gilt, gilt ebenso für die Anilide der ω -Aldehyde. Ebenso gering ist der Einfluss des Substituenten auf das Absorptionsmaximum bei den verschiedenen 2-Methyl-4,6-diphenylpyridiniumsalzen.

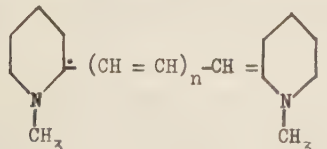
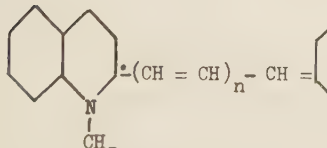
Durch Vergleich unserer neuen Tetraarylpyridinocyanine mit den entsprechenden α -Pyridinocyaninen können wir den Einfluss der 4- und 6-ständigen Phenylgruppen ermitteln.

In der Reihe der Pyridinocyanine sind bisher nur die N-Alkylverbindungen bekannt geworden. Streng genommen müssten wir also auch die Cyanine aus N-Alkyl-4,6-diphenylpyridiniumsalzen zum Vergleich heranziehen. Wie erwähnt ist deren Synthese nicht in allen Fällen gelungen. Notgedrungen vergleichen wir deshalb mit den Methinen aus N-Phenyl-2-Methyl-4,6-diphenylpyridiniumsalzen. Aus dem bisher bekannten Material geht hervor, dass ein Ersatz von Methyl durch Phenyl am Stickstoff einen bathochromen Effekt von rund 15 mμ hervorruft. In der folgenden Zusammenstellung setzen wir den nur geschätzten, grössenordnungsmässig aber richtigen Wert für die Absorptionsmaxima der N-Methylcyanine in Klammern bei.

	$(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{}$	X^-	n = 1	560 mμ	
			n = 2	648 mμ	
			n = 3	756 mμ	
	$(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{}$	X^-	n = 1	643 mμ	(-NCH ₃) (628 mμ)
			n = 2	755 mμ	(740 mμ)
			n = 3	870 mμ	(855 mμ)

Die bathochromen Effekte durch 4- und 6-ständige Phenylgruppen bewirkt, betragen also rund 68 mμ für Trimethine, 92 mμ für Pentamethine und 100 mμ für Heptamethine.

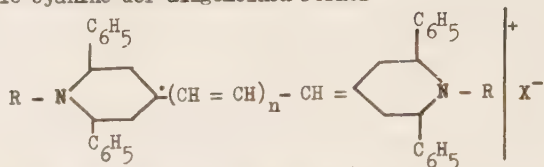
Sehr bemerkenswert ist die weitere nun mögliche Feststellung, dass die Anbringung von Phenylgruppen in 4- und 6-Stellung stärker wirkt als die Anellierung eines Benzolrings in 5,6-Stellung. Folgende Gegenüberstellung zeigt uns das:

	$(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{}$	X^-	n = 1	560 mμ
			n = 2	648 mμ
			n = 3	756 mμ
	$(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}=\text{}$	X^-	n = 1	607 mμ
			n = 2	708 mμ
			n = 3	806 mμ

Der Anellierungseffekt bewegt sich in der Grösse von 50-60 mμ. Für die analogen Penta- und Heptamethine gilt rund der gleiche Wert.

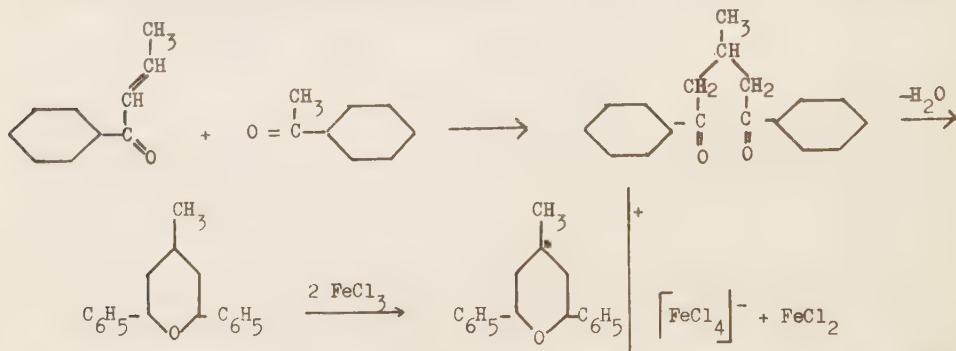
Es wäre wichtig, ausgehend von 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz durch Umsatz mit primären Aminen 4-Methyl-2,6-diphenylpyridiniumsalze darzustellen.

Daraus wären die Cyanine der allgemeinen Formel



zu gewinnen. Es wäre somit möglich, festzustellen, wie bei den Cyaninen der γ -Reihe der Einfluss der Phenylgruppen sich auswirkt. Eine solche Untersuchung hätte ziemlich weitreichende theoretische Bedeutung vor allem dann, wenn auch die analogen α - und γ -Pyrylo- und Thiopyrylocyanine mit einbezogen würden.

Von W. Schneider und A. Ross (13) ist das 4-Methyl-2,6-diphenylpyrylium-Eisenchloriddoppelsalz auf folgendem Weg dargestellt worden:



Das bisherige Verfahren zur Gewinnung von Aethylidenacetophenon lieferte schlechte Ausbeuten. Es ist mir gelungen, dank der Anwendung eines Kunstgriffes die Ausbeuten wesentlich zu erhöhen (14): Die schlechten Ausbeuten rühren daher, dass die Umsetzung zwischen Acetophenon und Aldehyd langsam verläuft. Der Aldehyd ist zudem gegen das Kondensationsmittel KOH sehr empfindlich. Durch Aldolkondensation und Verharzung wird der Aldehyd der Reaktion entzogen. Auch die primär entstehenden Ketole sind gegen die üblichen Kondensationsmittel nicht beständig. Ich habe als Kondensationsmittel die Alkaliverbindung des Ketols, das aus dem zu kondensierenden Keton durch Behandlung mit Kalilauge in der Kälte entsteht, verwendet. Zu der Lösung des Ketolates in überschüssigem Keton gibt man in der Kälte den Aldehyd langsam zu. Die Kondensation verläuft rasch, es entstehen kaum Nebenprodukte, die Ausbeute beträgt rund 50% der Theorie.

Die Methode der Kondensation und Oxydation mit Eisenchlorid ist nicht erfreulich und das Arbeiten mit dem Chloroferriat ist schwieriger und auch mit größeren analytischen Schwierigkeiten behaftet als bei Anwendung des Perchlorates. In einfacher Weise glaubte ich das Perchlorat direkt erhalten zu können durch Anwendung von Perchlorsäure und dank Autoxydation primär gebildeten Pyrans in Pyry-

liumsalz. Bei einer näheren Prüfung hat es sich aber ergeben, dass dabei vor allem grosse Mengen des isomeren 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsalzes entstanden sind. Es muss einer späteren Arbeit vorbehalten bleiben, eine Methode zu finden, die mit befriedigender Ausbeute zu reinem 4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumsalz führt. Dann können die Ergebnisse unserer Untersuchungen für die Lösung der Probleme in einem weiteren Rahmen Anwendung finden.

PRAKTISCHER TEIL

Im Folgenden wird ein knapper Ueberblick über das neugeschaffene Material gegeben. Zum Nacharbeiten ist Einsichtnahme in die unverkürzte Fassung empfohlen.

A) Ausgangsprodukte.

2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat.

B 54 2289 (1921), mit Verbesserungen nach E. Jacobi, Diss. Zürich 1943.

2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumperchlorat.

A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935. $\lambda_{\max}$. 370 m μ und 340 m μ in Eisessig.

Aethylidenacetophenon.

Auf Grund des DRP 495878 (Friedländer 16 187). Durch Zutropfen von Acetaldehyd zu Acetophenon und Kalilauge erhält man Benzoylisopropanol. Vacuumdestillation mit Chlorzink gibt Aethylidenacetophenon. Sdp. 114°/11 mm.

4-Methyl-2,6-diphenylpyryliumchloroferriat.

B 55 2779 (1922).

B) Zwischenprodukte.

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-methylpyridiniumperchlorat.

2-Methyl-diphenylpyryliumperchlorat in Aethanol mit alkoholischer Methylaminlösung auf dem Wasserbad erwärmen. Weisse Plättchen aus Aethanol. Smp. 189-190°

$\lambda_{\max}$. 296 m μ in Aethanol.

C ₁₉ H ₁₈ O ₄ NC1	Ber. C 63,42% H 5,04%
	Gef. C 63,49% H 4,86%

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-äthylpyridiniumperchlorat.

Analog dem Vorigen mit Aethylamin. Weisse Plättchen aus Aethanol. Smp. 200-202°

$\lambda_{\max}$. 298 m μ in Aethanol

C ₂₀ H ₂₀ O ₄ NC1	Ber. C 64,26% H 5,39%
	Gef. C 64,29% H 5,40%

2-Methyl-N,4,6-triphenylpyridiniumperchlorat.

O. Riester, Diss. Bonn 1937 .

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-naphtylpyridiniumperchlorat.

Methyldiphenylpyryliumsulfoacetat mit α -Naphtylamin in Methanol am Rückfluss kochen. In Wasser gießen, filtrieren, Filtrat mit Natriumperchlorat umsetzen. Hellbraune Plättchen aus Äthanol. Smp. 228-230°.

λ max. 302 m μ in Äthanol.

$C_{28}H_{22}O_4NC1$	Ber. C	2,97%
	Gef. N	3,22%

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-benzylpyridiniumperchlorat.

Entsprechend dem Vorigen mit Benzylamin und Umsatz mit Perchlorsäure.

Schwach gelbe Plättchen aus Eisessig. Smp. 227-229°.

λ max. 304 m μ in Äthanol.

$C_{25}H_{22}O_4NC1$	Ber. N	3,21%
	Gef. N	3,22%

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-phenetylpyridiniumperchlorat.

A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935.

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-hydroxyphenylpyridiniumperchlorat.

Aus 2-Methyldiphenylpyryliumperchlorat und p-Aminophenol durch Kochen in Äthanol am Rückfluss. Nadeln aus Äthanol. Smp. 115-118°.

λ max. 302 m μ in Äthanol.

$C_{24}H_{20}O_5NC1$	Ber. C	65,83%	H	4,60%
	Gef. C	65,59%	H	4,90%

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-p-dimethylaminopyridiniumperchlorat.

Durch Kochen von Methyldiphenylpyryliumsulfoacetat mit frisch destilliertem p-Dimethylaminoanilin in Amylalkohol am Rückfluss. Zugießen zu Perchlorsäure in Äthanol, Niederschlag aufkochen in Methanol. Goldgelbe Nadelchen aus Dioxan. Smp. 235-236°.

λ max. 302 m μ in Äthanol.

$C_{26}H_{25}O_4N_2C1$	Ber. C	67,16%	H	5,42%
	Gef. C	67,17%	H	5,39%

2-Methyl-4,6-diphenyl-N-p-nitrophenylpyridiniumperchlorat.

A. Bellefontaine, Diss. Bonn 1935.

Bräunliche Nadeln aus Eisessig. Smp. 249-250°.

λ max. 308 m μ in Äthanol.

$C_{24}H_{19}O_6N_2C1$	Ber. C	61,74%	H	4,10%
	Gef. C	61,93%	H	4,24%

[2-(N-Methyl-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

2-Methyl-4,6-diphenylmethylpyridiniumperchlorat und Diphenylformamidin werden zusammen innerhalb 45 Minuten von 120° auf 180° erwärmt und geschmolzen. Schmelze in Eisessig aufkochen. Gelbes Pulver aus Eisessig. Smp. 230-232°.

λ max. 438 m μ in Eisessig.

[2-(N-Aethyl-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelzen von Diphenylformamidin mit 2-Methyl-diphenyläthylpyridiniumperchlorat. Gelbes Pulver aus Eisessig. Smp. 263°.

[2-(N,4,6-triphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelzen von Diphenylformamidin mit 2-Methyl-diphenylnaphtylpyridiniumperchlorat. Oranges Pulver aus Eisessig. Smp. 153-155°.

[2-(N,4,6-Triphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelzen von Diphenylformamidin mit 2-Methyltriphenylpyridiniumperchlorat.
Oranges Pulver aus Eisessig. Smp. 224-226°.

λ max 444 m μ in Eisessig.

$C_{31}H_{25}O_4N_2Cl$	Ber. C	70,92%	H	4,80%
	Gef. C	70,79%	H	4,99%

[2-(N-Benzyl-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelzen von Diphenylformamidin mit 2-Methyldiphenylbenzylpyridiniumperchlorat.
Orangebraunes Pulver aus Eisessig. Smp. 150°

[2-(N-Phenetyl-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelzen von Diphenylformamidin mit 2-Methyldiphenylphenetylpyridiniumperchlorat.
Oranges Pulver aus Eisessig. Smp. 245-247°.

[2-(N-p-Hydroxyphenyl-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelze von Diphenylformamidin mit 2-Methyldiphenylhydroxyphenylpyridiniumsalz
in Eisessig aufnehmen, ausfällen mit Aether. Gelbes Pulver aus Eisessig. Smp. 265-267°.

[2-(N-p-Dimethylamino-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Schmelzen von Diphenylformamidin und 2-Methyldiphenyldimethylaminophenylpyridinium-
perchlorat. Gelbbraunes Pulver aus Eisessig. Smp. 264°.

[2-(N-p-Nitrophenyl-4,6-diphenylpyridin)]-phenylaminodimethincyaninperchlorat.

Durch Schmelzen von Diphenylformamidin und 2-Methyldiphenylnitrophenylpyridinium-
salz. Hellrotes Pulver aus Eisessig. Smp. 264°.

C) Farbstoffe.

[Bis-2-(N-Methyl-4,6-diphenylpyridin)]-trimethincyaninperchlorat.

Durch Verkochen von 2-(Methyl-diphenylpyridin) -vinylanilidperchlorat in Aethyl-
alkohol mit alkoholischer Natronlauge auf dem Wasserbad. Broncefarbene Kristalle
aus Aethanol. Smp. 248-250°.

λ max. 628 m μ in Aethanol.

$C_{39}H_{33}O_4N_2Cl$	Ber. C	74,45%	H	5,29%
	Gef. C	74,07%	H	5,36%

[Bis-2-(N-Aethyl-4,6-diphenylpyridin)]-trimethincyaninperchlorat.

Aus dem entsprechenden Vinylanilidperchlorat analog wie oben. Rotgoldene Kristalle
aus Aethanol. Smp. 259-261°.

λ max. 628 m μ in Aethanol.

$C_{41}H_{37}O_4N_2Cl$	Ber. C	74,93%	H	5,69%
	Gef. C	74,84%	H	5,75%

[Bis-2-(N,4,6-Triphenylpyridin)]-trimethincyaninperchlorat.

Durch Verseifen des Vinylanilidperchlorates mit alkoholischer Natronlauge.
Bronceglänzende Kristalle aus Aethanol. Smp. 255-256°.

λ max. 643 m μ in Aethanol.

$C_{49}H_{37}O_4N_2Cl$	Ber. C	78,13%	H	4,95%
	Gef. C	78,18%	H	5,08%

[Bis-2-(N-Naphtyl-4,6-diphenylpyridin)]-trimethincyaninperchlorat.

Durch Verseifen des entsprechenden Vinylanilidperchlorates. Olivglänzende Kristalle aus Aethanol. Smp. 282-284°.

λ max. 645 m μ in Aethanol.

C ₅₇ H ₄₁ O ₄ N ₂ Cl	Ber. N	3,28%
	Gef. N	2,74%

[Bis-2-(N-Benzyl-4,6-diphenylpyridin)]-trimethincyaninperchlorat.

Gleiche Mengen 2-Methyl-diphenylbenzylpyridiniumperchlorat und entsprechendes Vinylanilidperchlorat werden in Alkohol mit alkoholischer Natronlauge am Rückflugs verseift, anschliessend ausäthern. Goldene Nadelchen aus Nitromethan. Smp. 241-244°.

λ max. 645 m μ in Aethanol.

C ₅₁ H ₄₁ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C	78,40%	H	5,29%
	Gef. C	78,16%	H	5,11%

[Bis-2-(N-Phenetyl-4,6-diphenylpyridin)]-trimethincyaninperchlorat.

Verseifen des entsprechenden Vinylanilidperchlorates mit alkoholischer Natronlauge. Kupferglänzende Kristalle aus Aethanol. Smp. 274-275°.

λ max. 645 m μ in Aethanol.

C ₅₃ H ₄₅ O ₄ N ₂ Cl	Ber. N	3,33%
	Gef. N	3,28%

[Bis-2-(N-Triphenylpyridin)]-pentamethincyaninperchlorat.

Nach O. Riester, Diss. Bonn 1937. Bronze glänzende Nadeln. Smp. 306-307°.

λ max. 760 m μ in Pyridin.

C ₅₂ H ₃₉ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C	78,60%	H	5,05%
	Gef. C	78,90%	H	5,25%

[Bis-2-(N-Naphtyl-4,6-diphenylpyridin)]-pentamethincyaninperchlorat.

Kondensation des entsprechenden Pyridiniumperchlorates mit Anilidsalz des Malondialdehyds in Pyridin und Methanol unter Zusatz von Natriummethylat bei Zimmertemperatur. Rötliche Nadeln aus Essigsäureanhydrid. Smp. 295°.

λ max. 765 m μ in Pyridin.

C ₅₉ H ₄₃ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C	80,58%	H	4,93%
	Gef. C	80,39%	H	5,12%

[Bis-2-(N-Benzyl-4,6-diphenylpyridin)]-pentamethincyaninperchlorat.

Kondensation von Methyl-diphenylbenzylpyridiniumsalz mit Anilidsalz des Malondialdehyds bei Zimmertemperatur. Smp. 225°.

λ max. 750 m μ in Pyridin.

C ₅₃ H ₄₃ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C	78,84%	H	5,37%
	Gef. C	78,74%	H	5,56%

[Bis-2-(N-Phenetyl-4,6-diphenylpyridin)]-pentamethincyaninperchlorat.

Durch Kondensation von Phenetylpyridiniumperchlorat mit Anilidsalz des Malondialdehyds unter Zusatz von Natriummethylat bei Zimmertemperatur. Kupferglänzende Nadelchen aus Nitromethan. Smp. 283°.

λ max. 760 m μ in Pyridin.

C ₅₅ H ₄₇ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C	76,16%	H	5,46%
	Gef. C	76,04%	H	5,67%

Bis-2-(N-p-Dimethylamino-4,6-diphenylpyridin)]-pentamethincyaninperchlorat.

Kondensation von 2-Methyldiphenyldimethylaminopyridiniumperchlorat mit Anilidsalz des Malondialdehyds in Pyridin und Methanol unter Zusatz von Natriummethylat. Braunrote Nadelchen aus Essigsäureanhydrid. Smp. 273-275°.

λ max. 760 m μ in Pyridin.

C ₅₅ H ₄₉ O ₄ N ₄ Cl	Ber. C	76,33%	H	5,71%
	Gef. C	76,23%	H	5,85%

Bis-2-(N-p-Nitrophenyl-4,6-diphenylpyridin)]-pentamethincyaninperchlorat.

Kondensation des entsprechenden Pyridiniumsalzes mit Anilidsalz des Malondialdehyds. Bronze glänzende Nadelchen aus Nitromethan. Smp. 260°.

λ max 765 m μ in Pyridin.

C ₅₁ H ₃₇ O ₈ N ₄ Cl	Ber. C	70,46%	H	4,29%
	Gef. C	70,30%	H	4,38%

Bis-2-(N,4,6-Triphenylpyridin)]-heptamethincyaninperchlorat.

Nach O. Riester, Diss. Bonn 1937

λ max. 870 m μ in Pyridin.

C ₅₅ H ₄₁ O ₄ N ₄ Cl	Ber. C	78,04%	H	5,13%
	Gef. C	78,68%	H	4,89%

Bis-2-(N-Naphtyl-4,6-diphenylpyridin)]-heptamethincyaninperchlorat.

Das Pyridiniumperchlorat lösen in Pyridin und kondensieren mit dem Anilidsalz des Glutacondialdehyds in Methanol unter Zusatz von Natriummethylat bei 40°. Bronze glänzende Nadeln aus Pyridin. Smp. 213-215°.

λ max. in Pyridin 880 m μ .

Bis-2-(N-Benzyl-4,6-diphenylpyridin)]-heptamethincyaninperchlorat.

Analog aus dem 2-Methyldiphenyl-N-benzylpyridiniumperchlorat. Smp. 192°.

λ max 865 m μ in Pyridin.

Bis-2-(N-Phenetyl-5,6-diphenylpyridin)]-heptamethincyaninperchlorat.

Analog aus 2-Methyldiphenyl-N-phenetylpyridiniumperchlorat. Smp. 204-205°.

λ max. 870 m μ in Pyridin.

Bis-2-(N-p-Nitrophenyl-4,6-diphenylpyridin)]-heptamethincyaninperchlorat.

Durch Kondensation des entsprechenden Pyridiniumsalzes mit dem Anilidsalz des Glutacondialdehyds bei Zimmertemperatur. Bronze glänzende Kristalle aus Pyridin. Smp. 207-209°.

λ max. 880 m μ in Pyridin.

C ₅₃ H ₃₉ O ₈ N ₄ Cl	Ber. C	71,10%	H	4,39%
	Gef. C	71,26%	H	4,45%

LITERATURVERZEICHNIS

- | | | | | |
|-----|------------------|--------------------|-------------|-------------|
| 1) | A. v.Baeyer | Ann. <u>384</u> | 208 | (1911) |
| 2) | W. Dilthey | J. pr. Ch. | <u>94</u> | 53 (1916) |
| | W. Dilthey und | J. pr. Ch. | <u>108</u> | 332 (1924) |
| | A. Schaefer | | | |
| 3) | A. Bellefontaine | Dissertation Bonn | | 1935 |
| 4) | R. Wizinger | DRP 679 986 | vom 14. 11. | 1935 |
| 5) | O. Riester | Dissertation Bonn | | 1937 |
| 6) | W. König | B. <u>55</u> | 3293 | (1922) |
| 7) | Farbwerke Höchst | DRP 200 207 | vom 19. 11. | 1907 |
| 8) | CIBA AG Basel | DRP 539 784 | vom 27. 7. | 1929 |
| 9) | L. Brooker | J. Am. Soc. | <u>63</u> | 3192 (1941) |
| 10) | P. Thürkauf | Dissertation Basel | | 1952 |
| 11) | Th.Zinke | Ann. <u>338</u> | 121 | (1905) |
| 12) | H. Kuhn | Chimia <u>9</u> | 237 | (1955) |
| 13) | W. Schneider | B. <u>55</u> | 2779 | (1922) |
| | A. Ross | | | |
| 14) | A. Knorr | DRP 495 878 | vom 20. 1. | 1926 |
| | A. Weissenborn | | | |

CURRICULUM VITAE

Als Sohn des Kaufmannes Max Pfanner und der Anna Elisabeth Pfanner, geborene Blaser, wurde ich, Max Rudolph Pfanner, am 15. Februar 1926 in Steffisburg (Bern) geboren. Ich bin Bürger von Steffisburg. Nach Uebersiedlung meiner Eltern nach Basel, besuchte ich hier die Primarschule. Von 1937 bis 1945 war ich Schüler des Humanistischen Gymnasiums in Basel. An dieser Schule bestand ich im April 1945 die Maturitätsprüfung Typ A. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Als Hauptfach wählte ich Chemie, als Nebenfächer Zoologie, Mineralogie und physikalische Chemie. Bei folgenden Herren Dozenten besuchte ich Vorlesungen und Praktika: Erlenmeyer, Reichstein, Wizinger, Grob, Schlittler, Brenner, Dahn, Zollinger, H. Kuhn, Mohler, M. Reinhart, Portmann, Handschin, Hediger, Mislin, Huber, Miescher, Vischer, Senn, Speiser, W. Kuhn.

Im Januar 1954 begann ich bei Prof. Dr. R. Wizinger mit der Doktorarbeit über Pyridinomethine. Im Mai 1956 konnte ich den praktischen Teil dieser Arbeit abschliessen.

In meine Studienzeit fallen etwas mehr als zwei Jahre Militärdienst.

